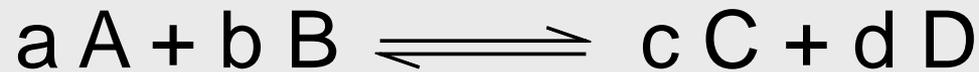


Richtung chemischer Reaktionen, chemisches Gleichgewicht



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Massenwirkungsgesetz

K = Gleichgewichtskonstante

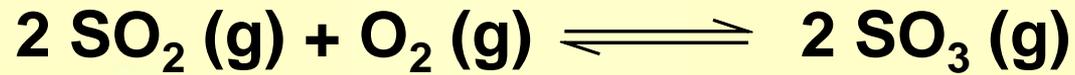
$[]$ = *in Lösung*: Konzentration (in mol L⁻¹),
für Gase: Partialdrücke (in bar)

$K \sim 1$: Edukt-Konzentration = Produkt-Konzentration

$K \ll 1$: hauptsächlich Edukte im Gleichgewicht

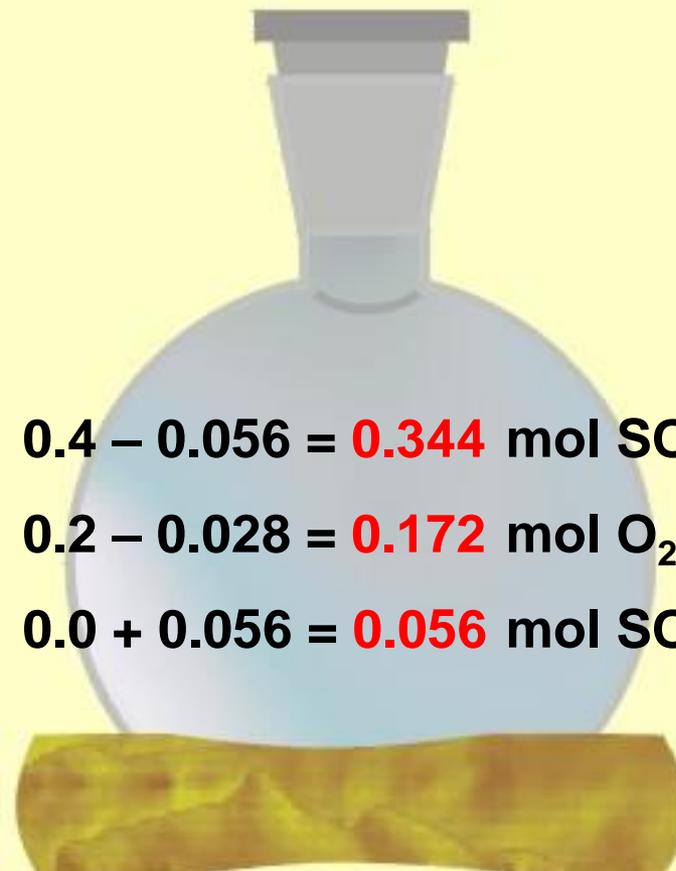
$K \gg 1$: hauptsächlich Produkte im Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht - Experiment 1



0.4 mol SO_2
0.2 mol O_2
0.0 mol SO_3

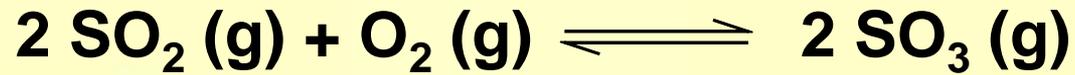
Anfangskonzentration



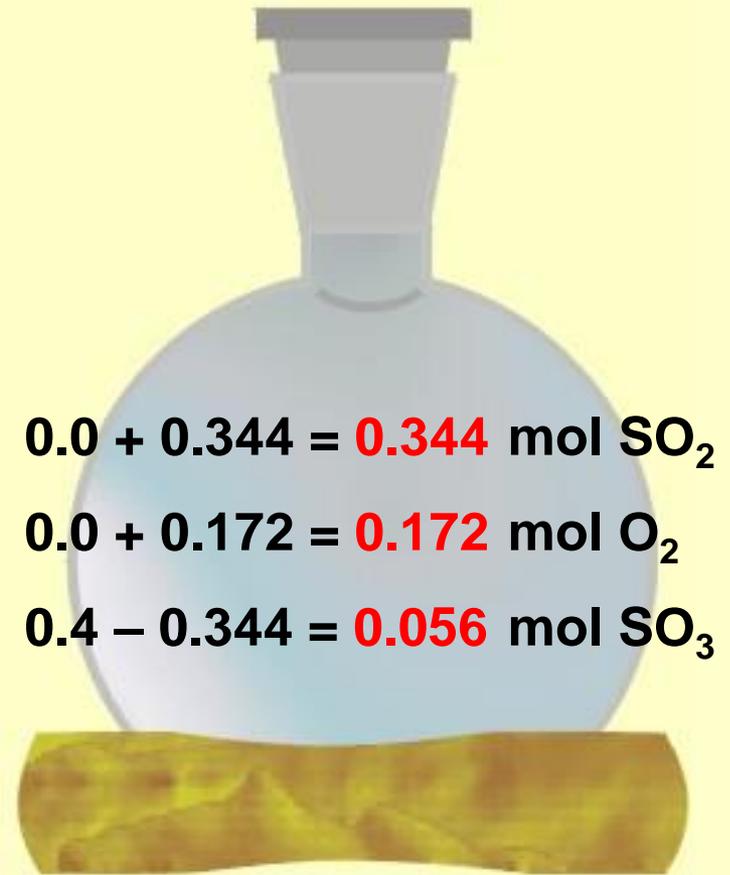
$0.4 - 0.056 = \mathbf{0.344}$ mol SO_2
 $0.2 - 0.028 = \mathbf{0.172}$ mol O_2
 $0.0 + 0.056 = \mathbf{0.056}$ mol SO_3

Gleichgewichtskonzentration

Das chemische Gleichgewicht - Experiment 2

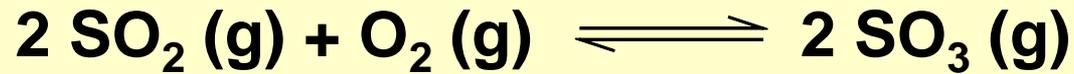


Anfangskonzentration



Gleichgewichtskonzentration

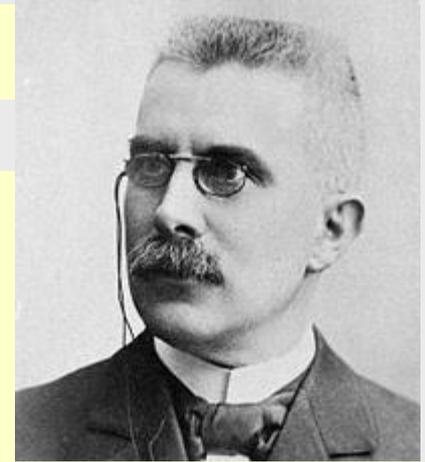
Das chemische Gleichgewicht



Dynamisches Gleichgewicht

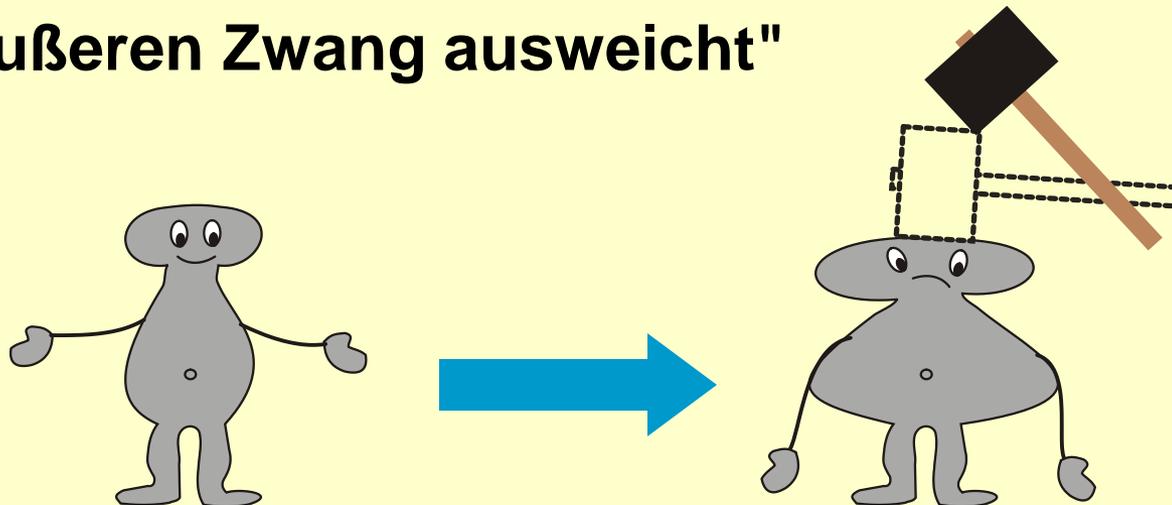
Prinzip von Le Chatelier

Henry Louis Le Chatelier
französischer Naturwissenschaftler
(1850 – 1936)



„Prinzip des kleinsten Zwanges“

"Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem äußeren Zwang ausweicht"



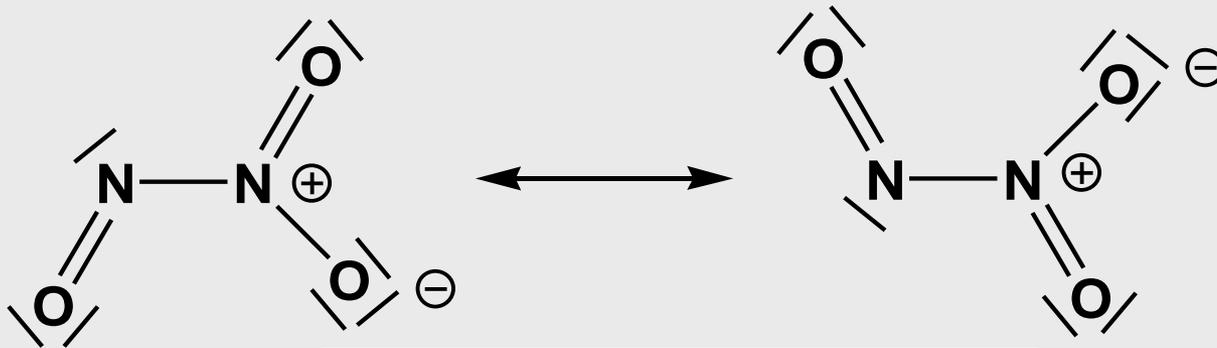
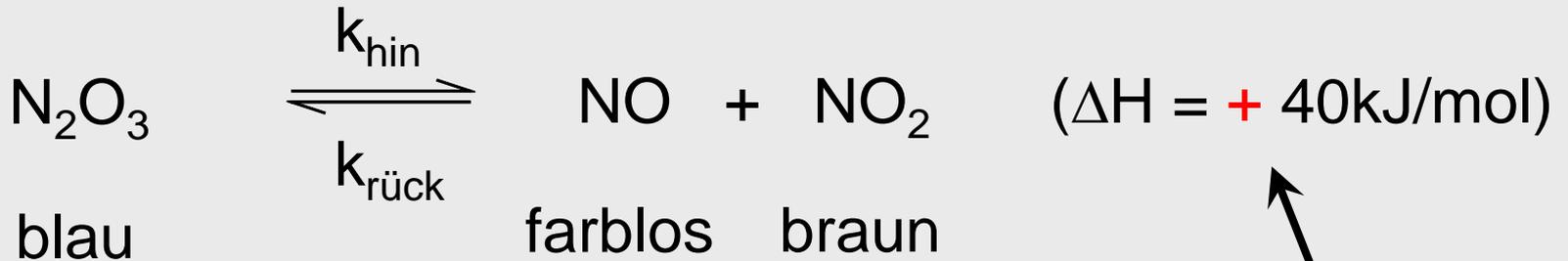
Das chemische Gleichgewicht

Die **Gleichgewichtskonstante** ist unabhängig von Konzentration, Druck oder Volumen. Dagegen ist sie **abhängig** von der **Temperatur**.

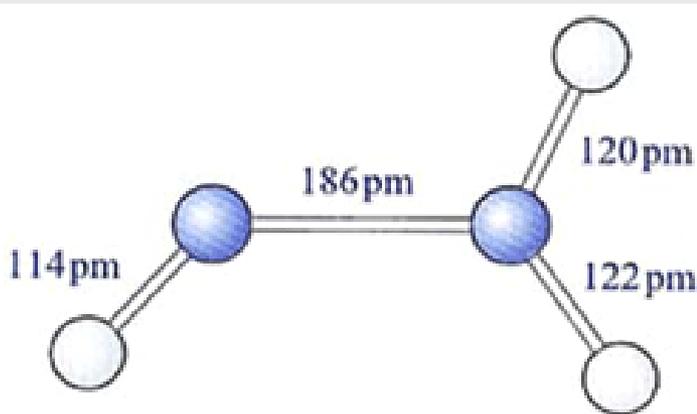
Die **Gleichgewichtskonzentration** ist abhängig von den Anfangskonzentrationen, dem Volumen, dem Druck und der Temperatur.

Katalysatoren haben weder einen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante noch auf die Gleichgewichtskonzentration einer Reaktion.

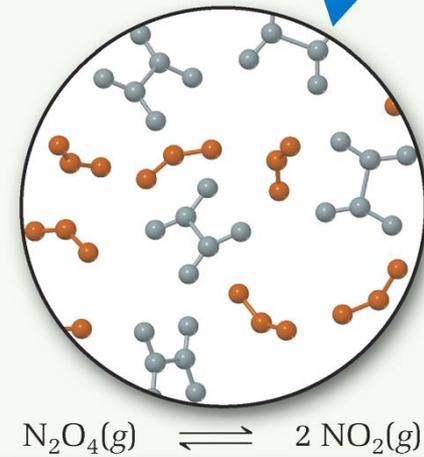
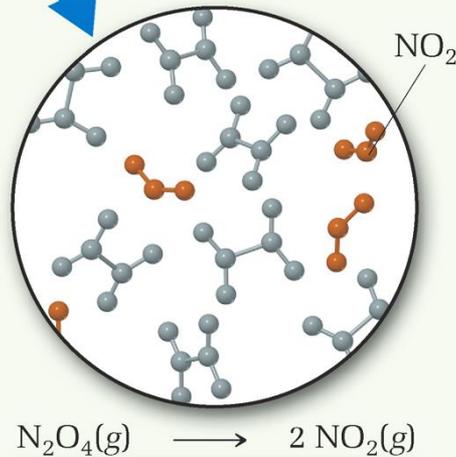
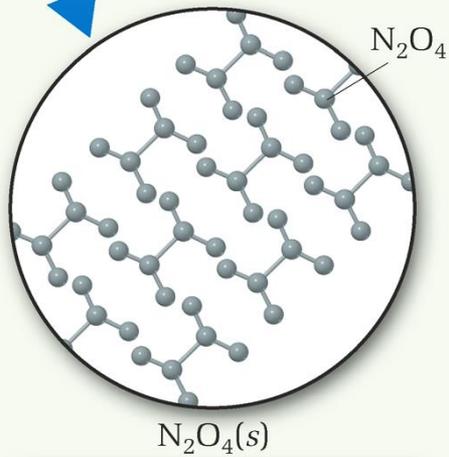
Das $\text{N}_2\text{O}_3/\text{NO}/\text{NO}_2$ - Gleichgewicht



zum Zerfall des
Dimers muss Wärme
zugeführt werden



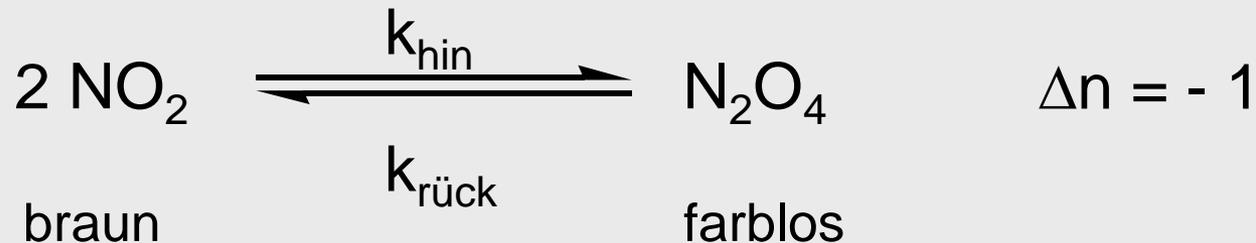
Gleichgewicht: Temperaturabhängigkeit



Gleichgewicht: Druckabhängigkeit

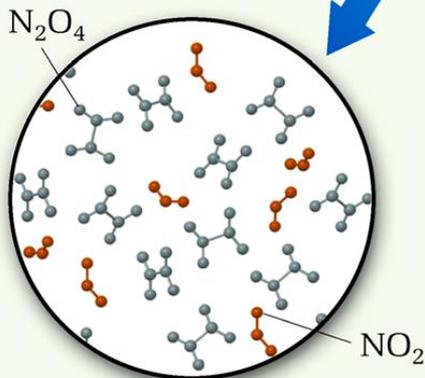
niedriger Druck

hoher Druck

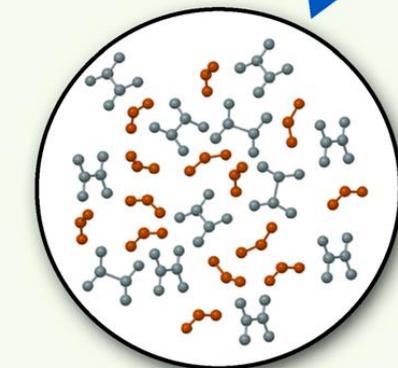


Bei Reaktionen mit Molzahländerung der gasförmigen Komponenten verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der kleineren Stoffmenge

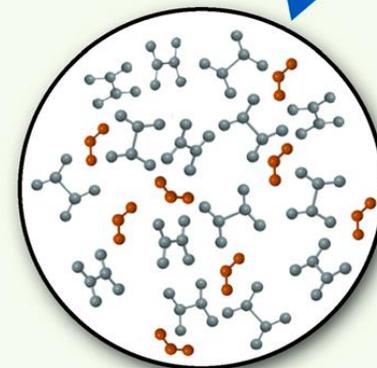
Gleichgewicht: Druckabhängigkeit



Ein Gleichgewichtsgemisch aus braunem $NO_2(g)$ (rot) und farblosem $N_2O_4(g)$ (grau) in einer gasdichten Spritze.



Das Volumen und damit der Druck werden durch Bewegen des Kolbens geändert. Die Komprimierung des Gemisches erhöht kurzzeitig die Konzentration von NO_2 .



Wenn sich das Gleichgewicht im Gemisch wieder einstellt, ist die Farbe so hell wie am Anfang, da die Bildung von $N_2O_4(g)$ vom Druckanstieg begünstigt wird.¹¹

Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen

Reaktionsenergetik *als Teil der Thermodynamik*

- wann läuft eine chemische Reaktion freiwillig ab?
- in welchem Umfang läuft eine Reaktion ab?
- wie viel Energie wird dabei frei oder aufgenommen?
- Beziehung zwischen verschiedenen Energieformen

Reaktionskinetik

- wie schnell laufen Reaktionen ab
- welche Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschw.

Viele Reaktionen, vor allem Reaktionen in Lebewesen, würden bei Körpertemperatur nur sehr langsam ablaufen. Um sie zu beschleunigen, verwendet man Katalysatoren. Lebewesen produzieren ihre eigenen Katalysatoren: Die *Enzyme*.

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Bei einer chemischen Reaktion treten nicht nur stoffliche sondern auch energetische Änderungen auf.

Stoffänderung und Energieumsatz sind miteinander gekoppelt.

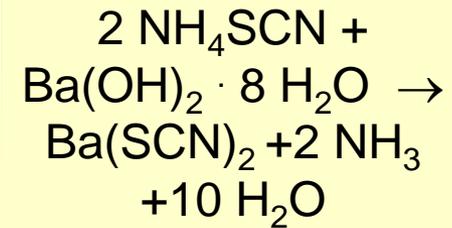
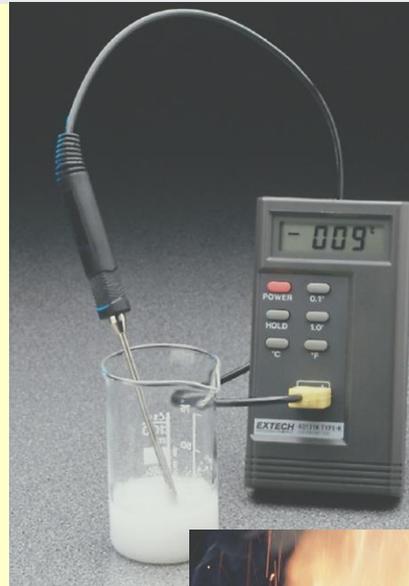
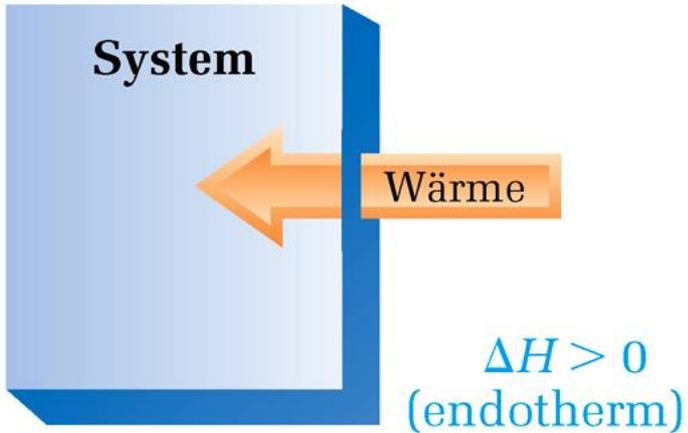


Verbrennen von
Magnesiumband an Luft.

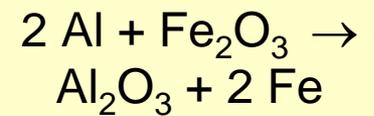
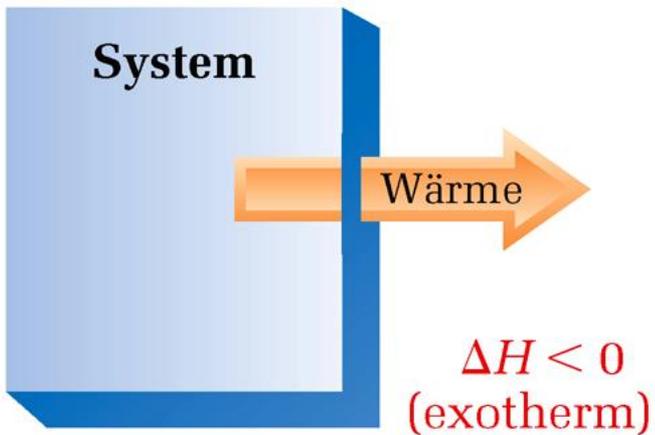


Energieumsatz chemischer Reaktionen

Umgebung



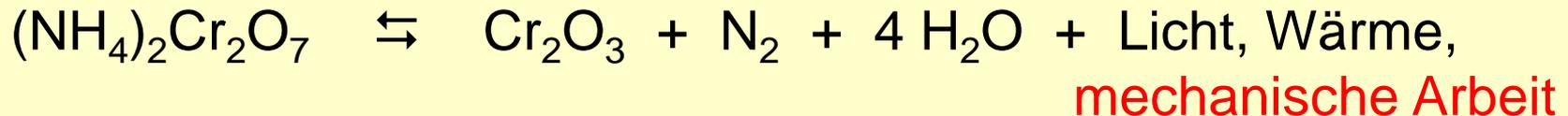
Umgebung



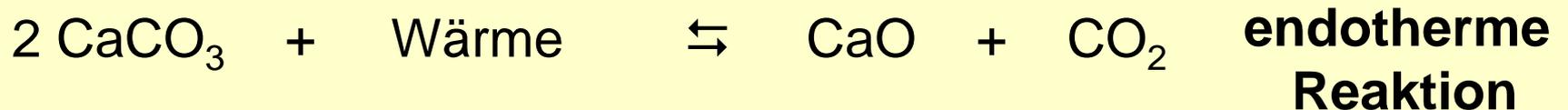
Energieumsatz chemischer Reaktionen



**exotherme
Reaktionen**



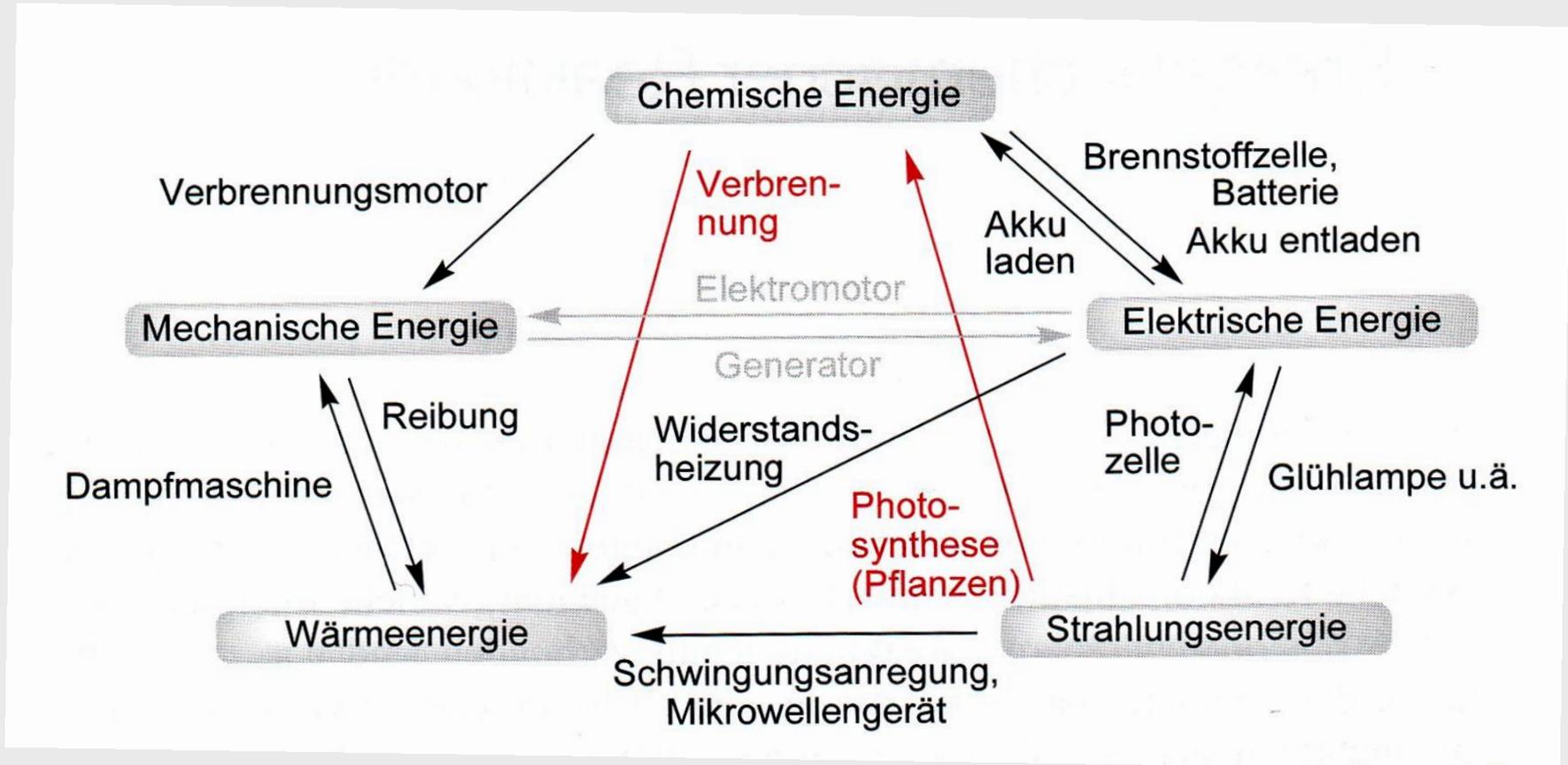
Chemische Reaktionen, die Energie in Form von Wärme freisetzen, werden als exotherm bezeichnet.



Chemische Reaktionen, die Energie in Form von Wärme verbrauchen, werden als endotherm bezeichnet.

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Energieerhaltung - Umwandlung von Energieformen



1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann jedoch weder erschaffen noch vernichtet werden

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Enthalpie (H): Die Energie eines Systems wird als Enthalpie bezeichnet, wenn der Druck p konstant gehalten wird.

Innere Energie (U): Die Energie eines Systems wird als innere Energie bezeichnet, wenn das Volumen V konstant gehalten wird.

$$H = U + p \cdot V$$

$p \cdot V =$ Volumenarbeit

Reaktionsenthalpie (ΔH): Änderung der Enthalpie während einer chemischen Reaktion unter konstantem Druck

$$\Delta H = \sum H(\text{Produkte}) - \sum H(\text{Edukte})$$

Bestimmung von ΔU – das Bombenkalorimeter

Wärmekapazität (C) :

Die Wärmemenge, die benötigt wird, um einen Körper um 1 Grad zu erwärmen.

Wärmemenge (Q):

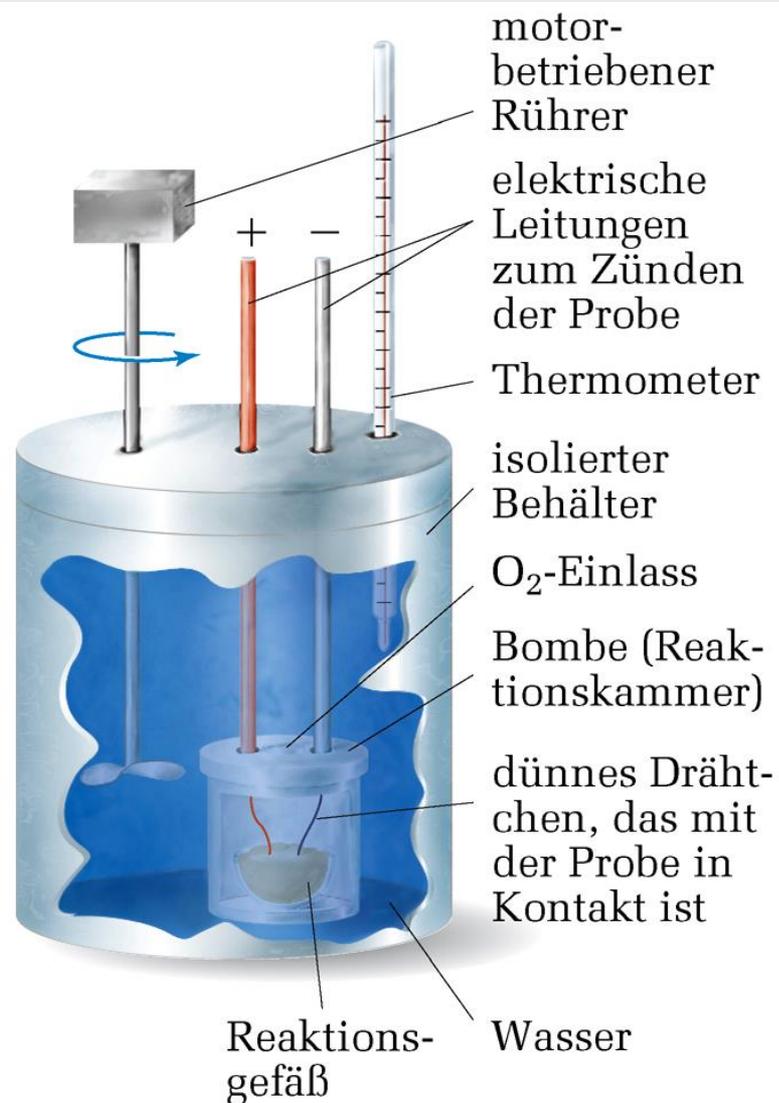
Wird benötigt, um einen Körper von Temperatur 1 auf Temperatur 2 zu erwärmen.

$$Q = C (T_2 - T_1)$$

Reaktionsenergie (ΔU):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$



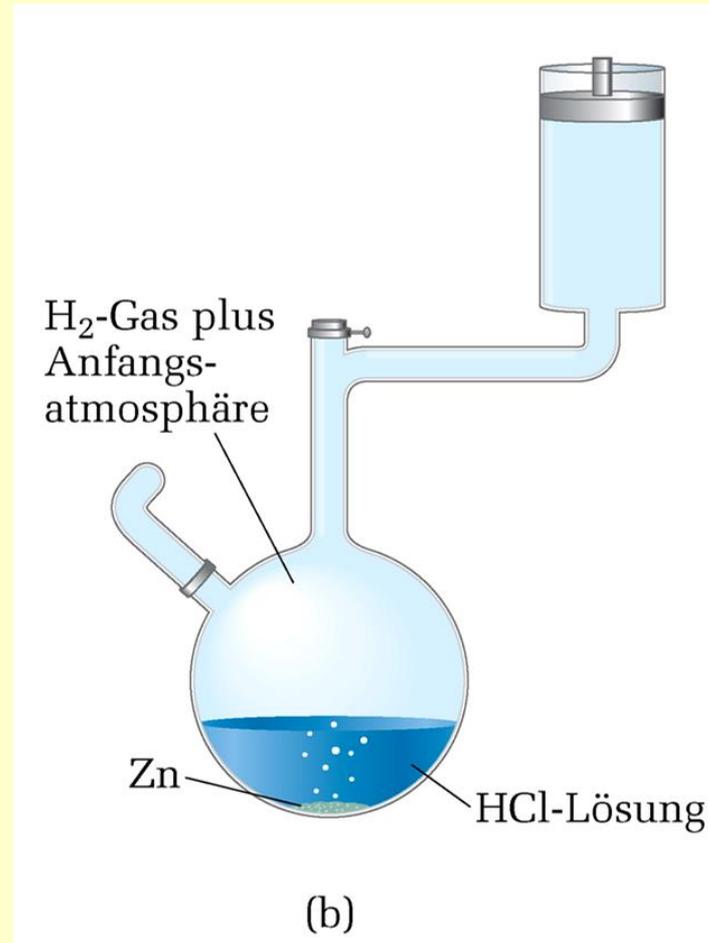
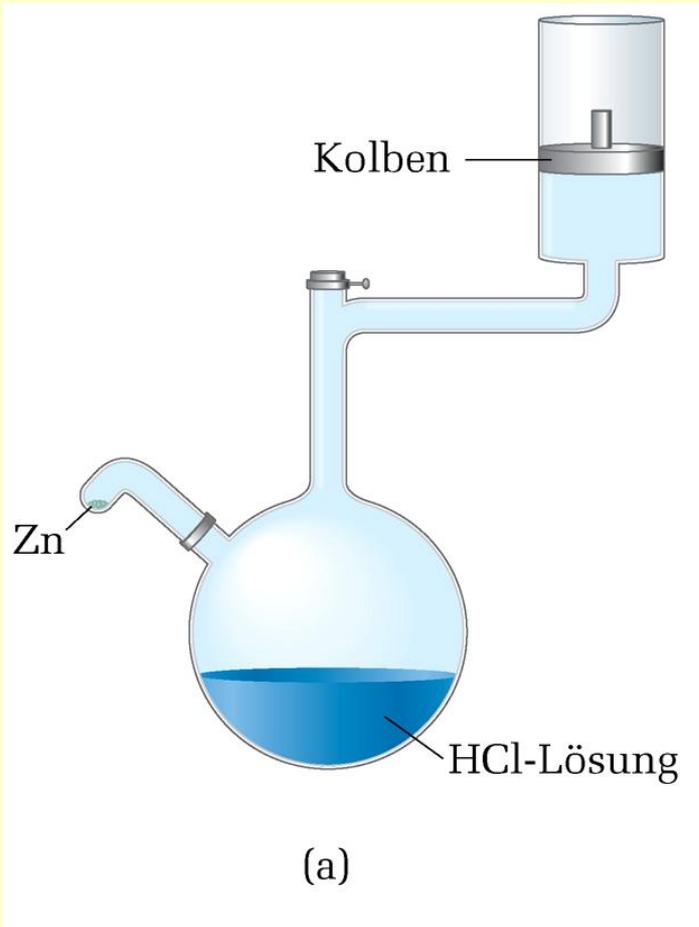
Energieumsatz chemischer Reaktionen

Die Temperaturänderung im Kalorimeter ist proportional zur abgegebenen Wärmemenge. Durch Messung von ΔT bei bekannter Kalorimeterkonstante kann auf Q und damit auf ΔU geschlossen werden.

Komplikation:

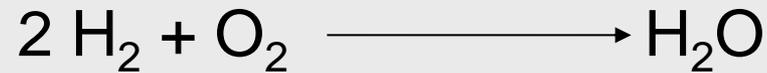
Wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird und bei der Reaktion ein Gas entsteht ist die Änderung der inneren Energie nicht mehr gleich der zugeführten Wärmemenge.

Energieumsatz chemischer Reaktionen - Volumenarbeit

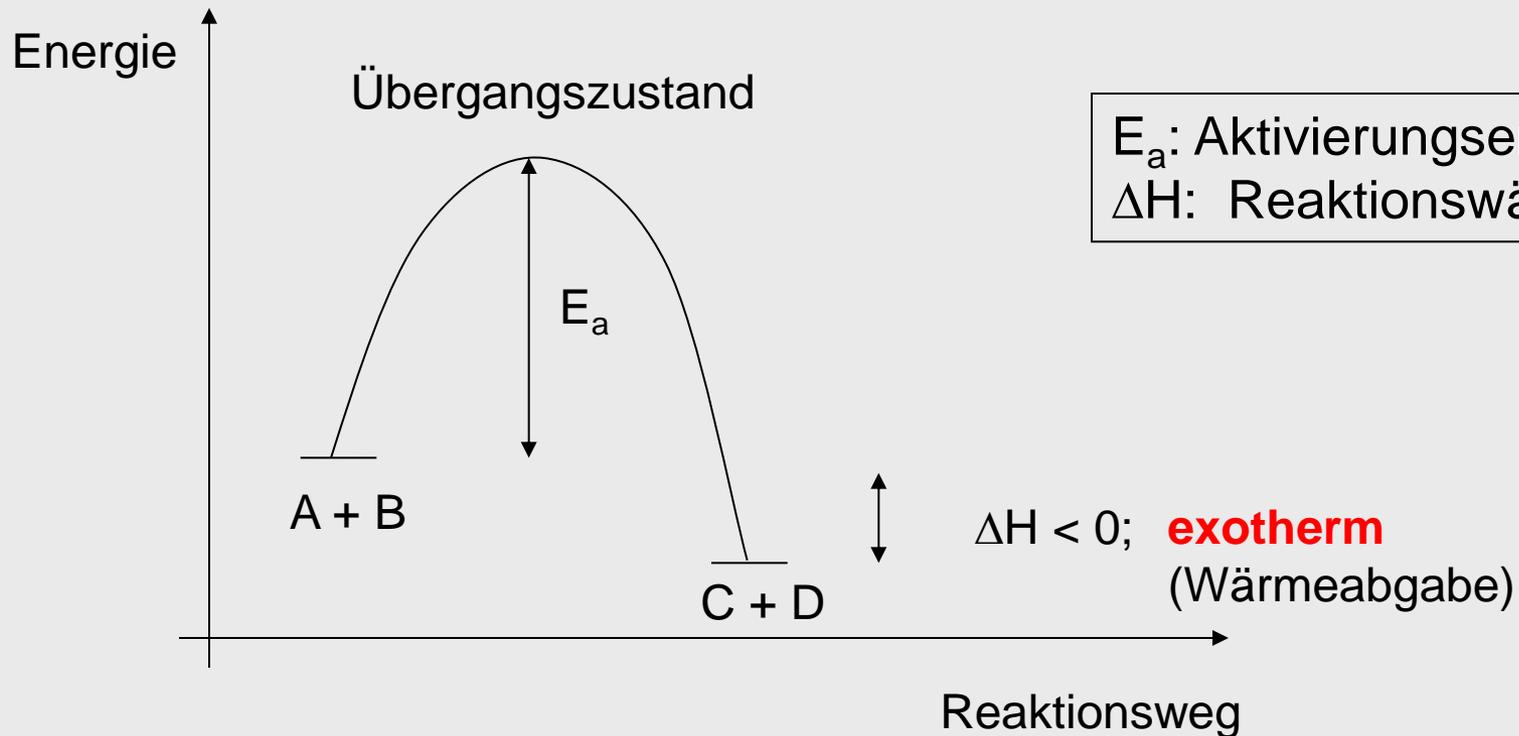


$$p \cdot \Delta V = \text{Volumenarbeit}$$

Exotherme Reaktion

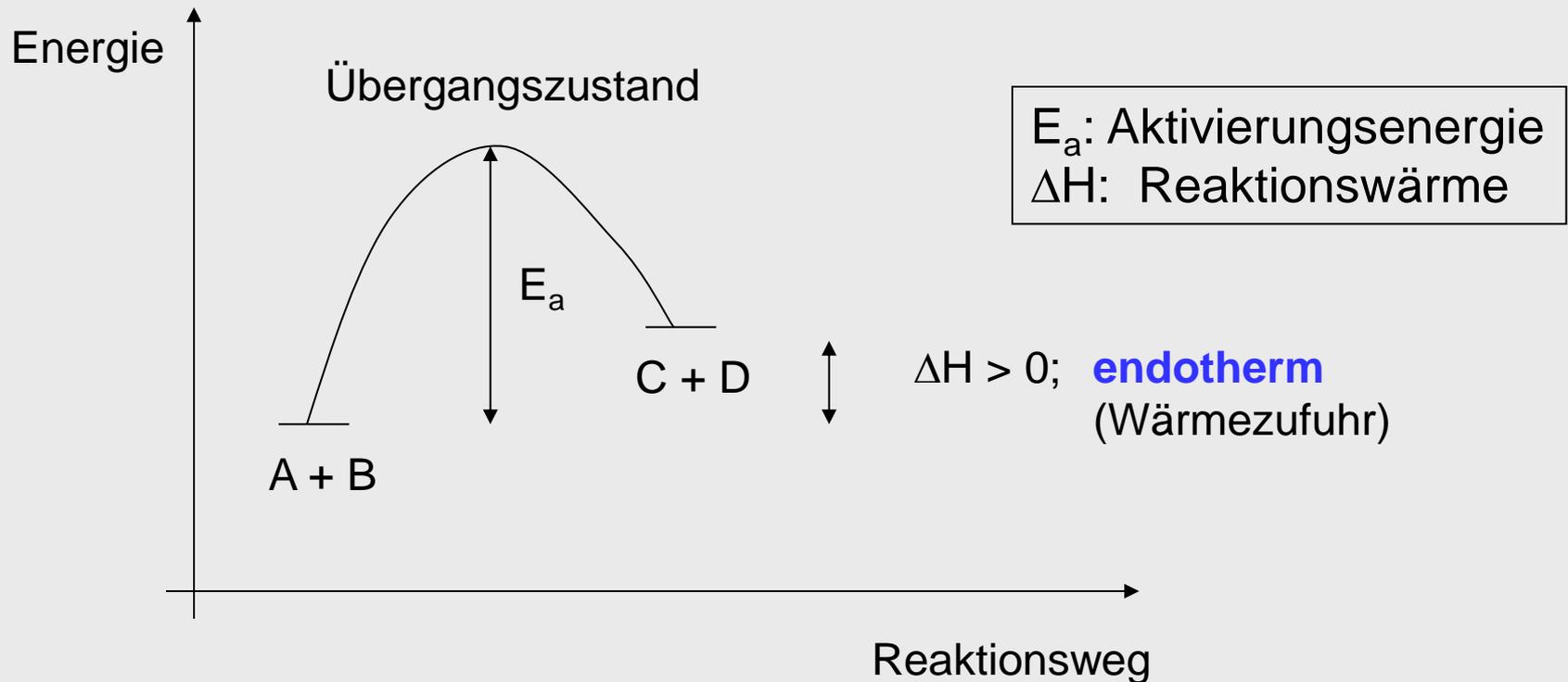
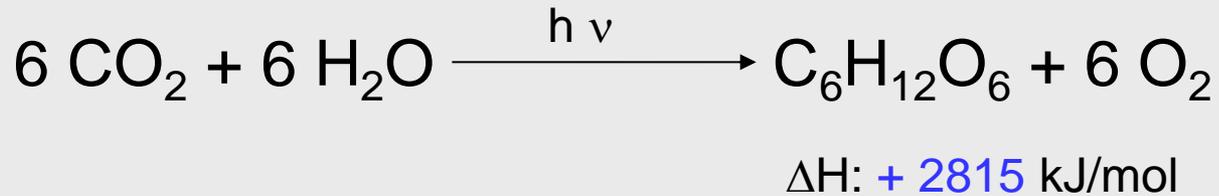


ΔH : - 289 kJ/mol



Endotherme Reaktion

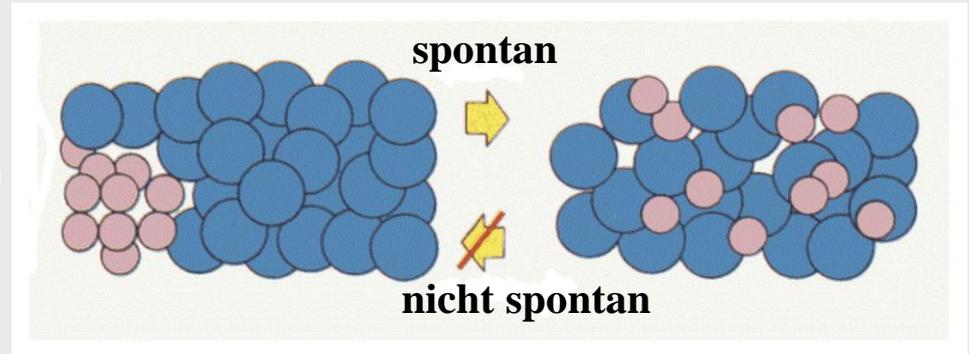
Photosynthese



Energieumsatz chemischer Reaktionen – die Entropie



Ludwig Boltzmann
österreichischer
Physiker
(1844 – 1906)



Entropie S - ein Maß für die Unordnung



hohe Entropie, Unordnung
= stabiler

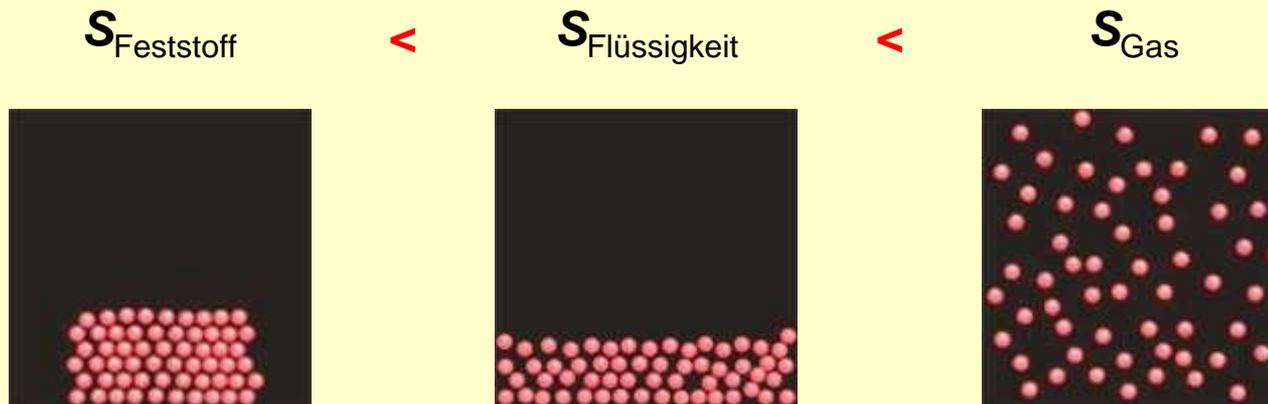


niedrige Entropie, Ordnung
= instabiler

Entropie

Entropie S

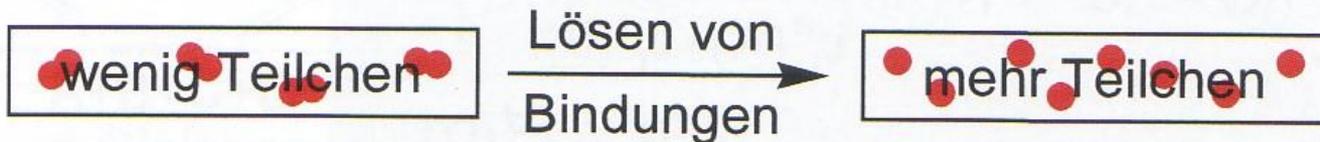
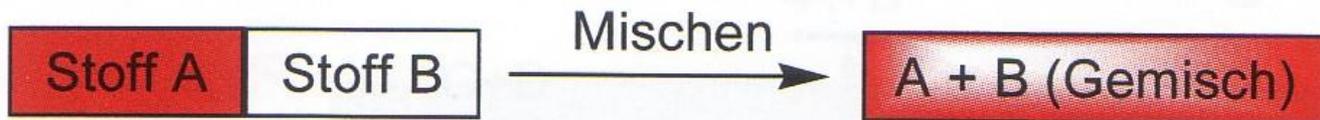
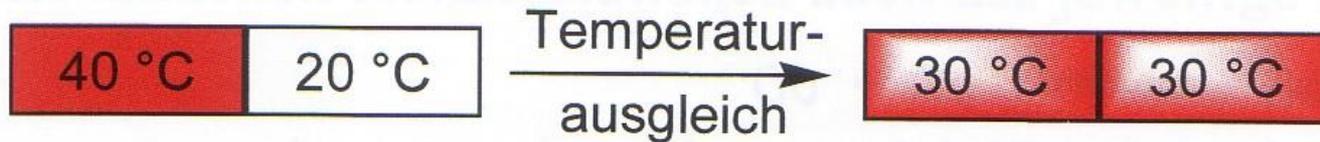
- vereinfacht: Maß für die Unordnung eines Systems
- genauer: Maß für die Zahl der möglichen, voneinander unabhängigen Anordnungen in einem System



Mit zunehmender "Unordnung" eines System s steigt seine Entropie

Festkörper, besonders Kristalle, haben daher eine kleinere Entropie als Flüssigkeiten und Flüssigkeiten eine kleinere als Gase.

Prozesse mit Entropiezunahme



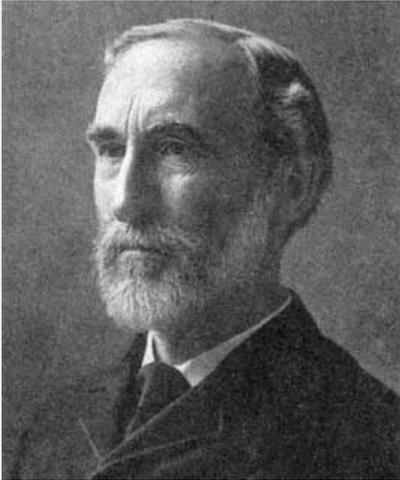
Entropiezunahme, Zunahme der Unordnung

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Typen chemischer Reaktionen

Typ	ΔH	ΔS	läuft freiwillig ab
(1)	< 0	< 0	?
(2)	< 0	> 0	Ja
(3)	> 0	< 0	Nein
(4)	> 0	> 0	?

Energieumsatz chemischer Reaktionen



J. W. Gibbs
amerik. Physiker
(1839 – 1903)

H. v. Helmholtz
dt. Arzt u. Physiker
(1821 – 1894)



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz-Gleichung})$$

$\Delta G < 0$ Reaktion läuft ab, exergonisch

$\Delta G > 0$ Reaktion läuft nicht freiwillig ab, endergonisch

$\Delta G = 0$ Reaktion ist im Gleichgewicht

G: freie Enthalpie, Gibbs'sche Energie / J

H: Enthalpie / J, S: Entropie / J/K, T: Temperatur / K

ΔG ist ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Typ	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	läuft freiwillig ab
(1)	-	-	- +	Bei niedrigen Temperaturen freiwillig, bei hohen nicht.
(2)	-	+	-	Ja, stets freiwillig
(3)	+	-	+	Nein
(4)	+	+	+ -	Bei hohen Temperaturen freiwillig, bei niedrigen nicht.

Zusammenfassung

- Chemische Umsetzungen sind von einem **Energieumsatz** begleitet
 - a) **exotherme** Reaktionen ($\Delta H < 0$) setzen Wärme frei
 - b) **endotherme** Reaktionen ($\Delta H > 0$) nehmen Wärme auf
- Umsetzungen werden ebenso begleitet von einer Zu- oder Abnahme von S, der **Entropie**. Ein Prozess läuft freiwillig ab, wenn die Entropie zunimmt.
- Ob eine Reaktion freiwillig bei einer bestimmten Temperatur ablaufen kann zeigt die nur die kombinierte Betrachtung durch die Gibbssche **freie Enthalpie ΔG**
 - a) $\Delta G < 0$: ist **exergonisch** und kann ablaufen
 - b) $\Delta G > 0$: ist **endergonisch** und kann nicht freiwillig ablaufen
- Die Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ fasst dies zusammen.

Kinetik

- Kinetik:**
- a) Reaktionsgeschwindigkeit (zeitlicher Verlauf)
 - b) Reaktionsweg (Mechanismus)

Klassifizierung chem. Reaktionen nach kinetischen Aspekten

- a) Reaktionsmolekularität:
wie viele Teilchen sind beteiligt?
- b) Reaktionsordnung:
wie hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Edukte ab?

Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsgeschwindigkeit ist die zeitliche Änderung der Menge eines Stoffes, der durch die betreffende Reaktion verbraucht oder erzeugt wird



Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{Edukte})}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{Produkte})}{\Delta t}$

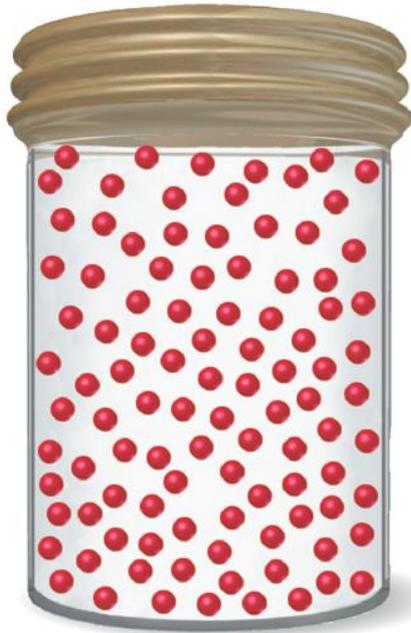
Momentangeschwindigkeit $v = -\frac{dc(\text{Edukte})}{dt} = \frac{dc(\text{Produkte})}{dt}$

c = Konzentration in mol pro Liter

Reaktionsgeschwindigkeit

Beispiel: A reagiert zu B

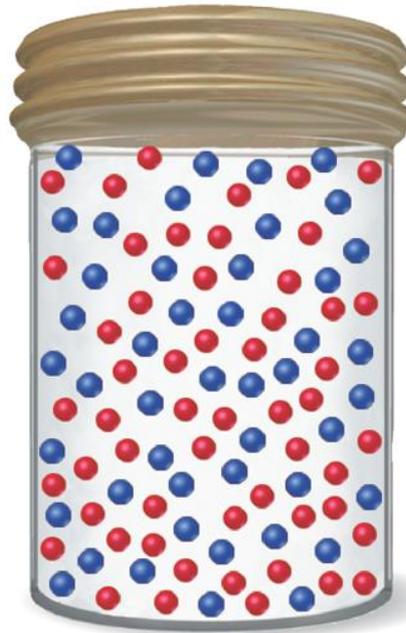
0 s 



1,00 mol A
0 mol B

(a)

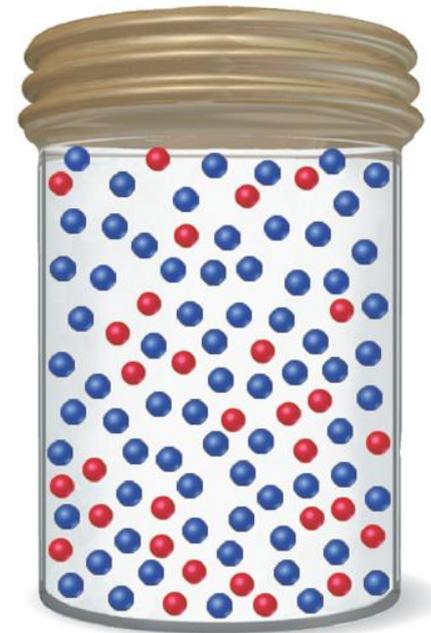
20 s 



0,54 mol A
0,46 mol B

(b)

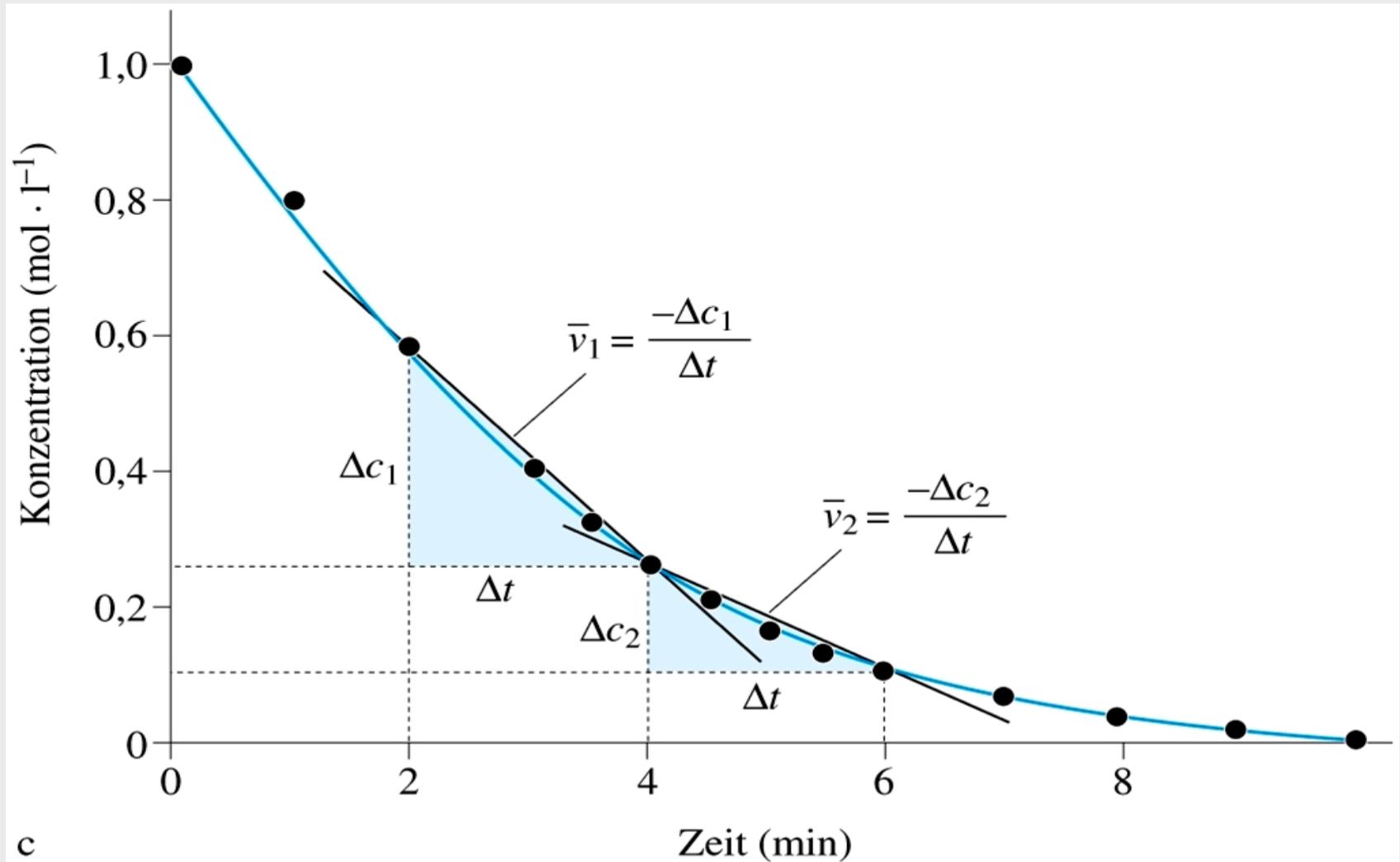
40 s 



0,30 mol A
0,70 mol B

(c)

Reaktionsgeschwindigkeit



→ je steiler der Kurvenverlauf, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit

Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

$$v = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot \dots \quad \text{mit } k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

Die **Geschwindigkeit** v einer chemischen Reaktion hängt von den **Konzentrationen**, dem **Druck** und der **Temperatur** ab.

Je **höher** die **Anfangskonzentrationen** sind, desto **schneller** läuft eine Reaktion ab.

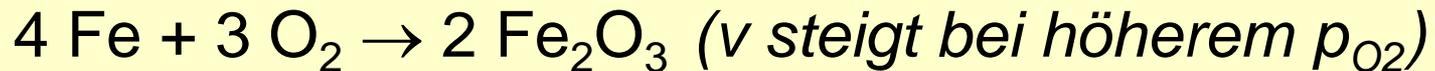
Je **höher** die Temperatur, desto **schneller** verläuft eine Reaktion.

$$v \propto k$$

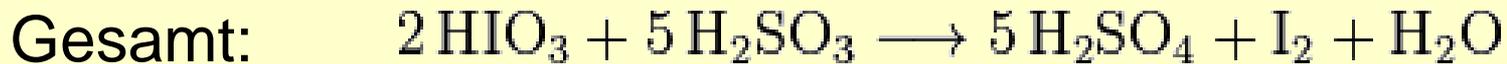
$$k \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Konzentrationsabhängigkeit: Fe+O₂ / Landolt-Reaktion

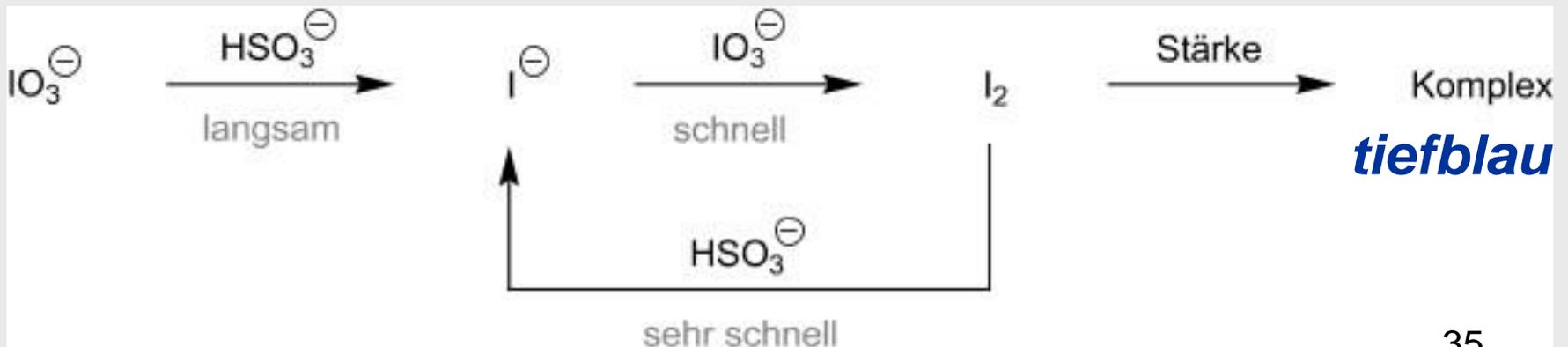
$v = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot \dots$ mit k = Geschwindigkeitskonstante



Landolt-Reaktion:



(v steigt für höhere $[\text{IO}_3^-]$ und $[\text{SO}_3^{2-}]$)

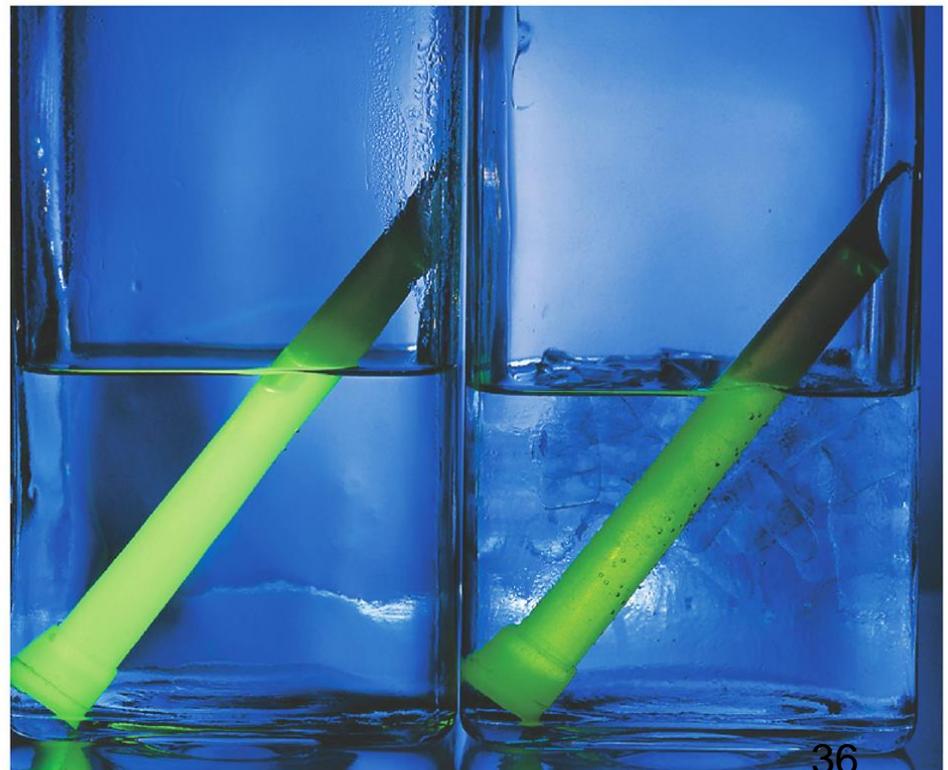


Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

RGT-Regel: Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel

Die Erhöhung der Temperatur um 10°C verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit.

Chemilumineszenzreaktion bei
Leuchtstäben



höhere Temperatur

niedrigere Temperatur

Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur

$$v = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot \dots$$

Arrhenius-Gleichung

⇒ Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

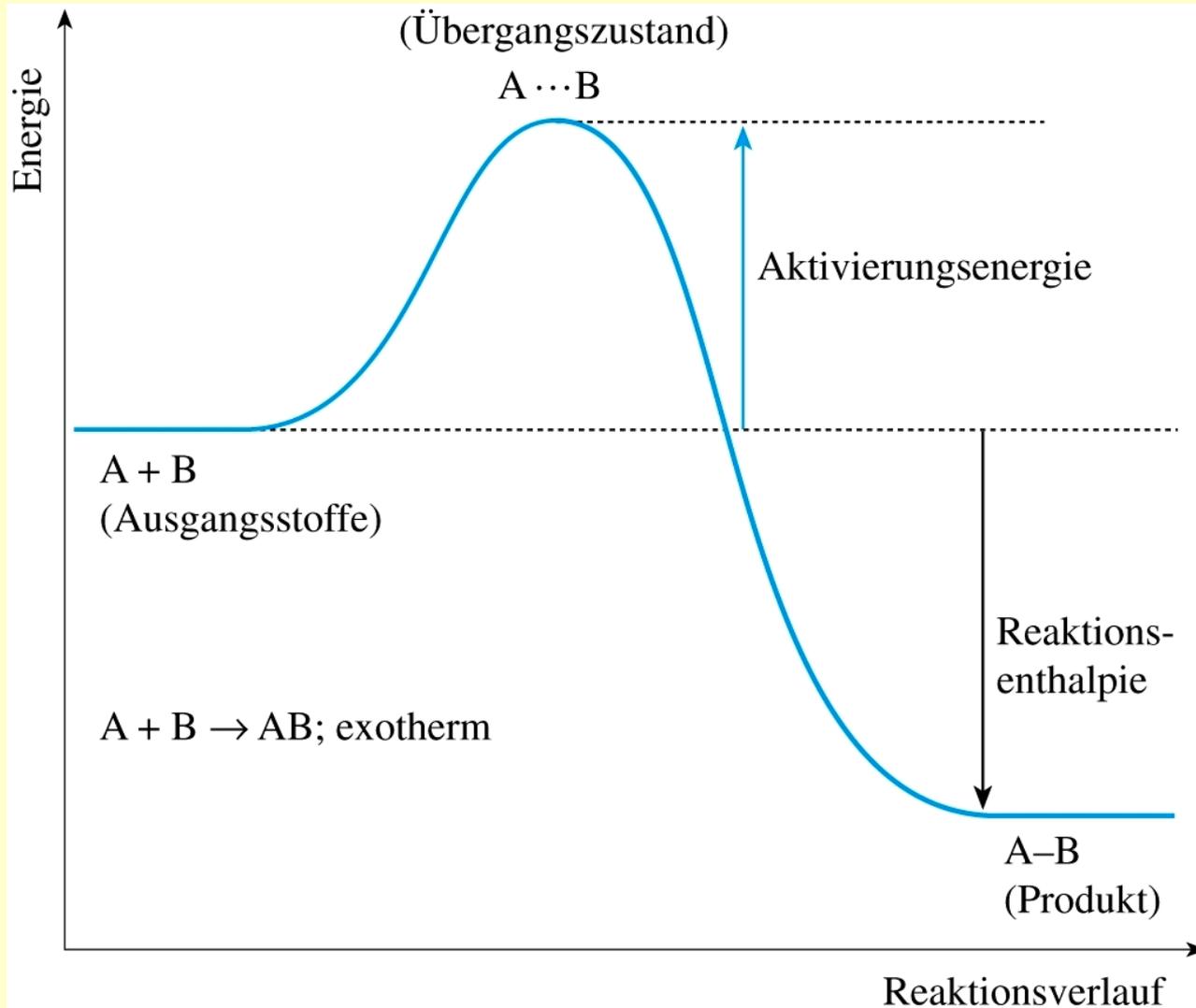
mit $A =$ Proportionalitätsfaktor

$E_a =$ Aktivierungsenergie

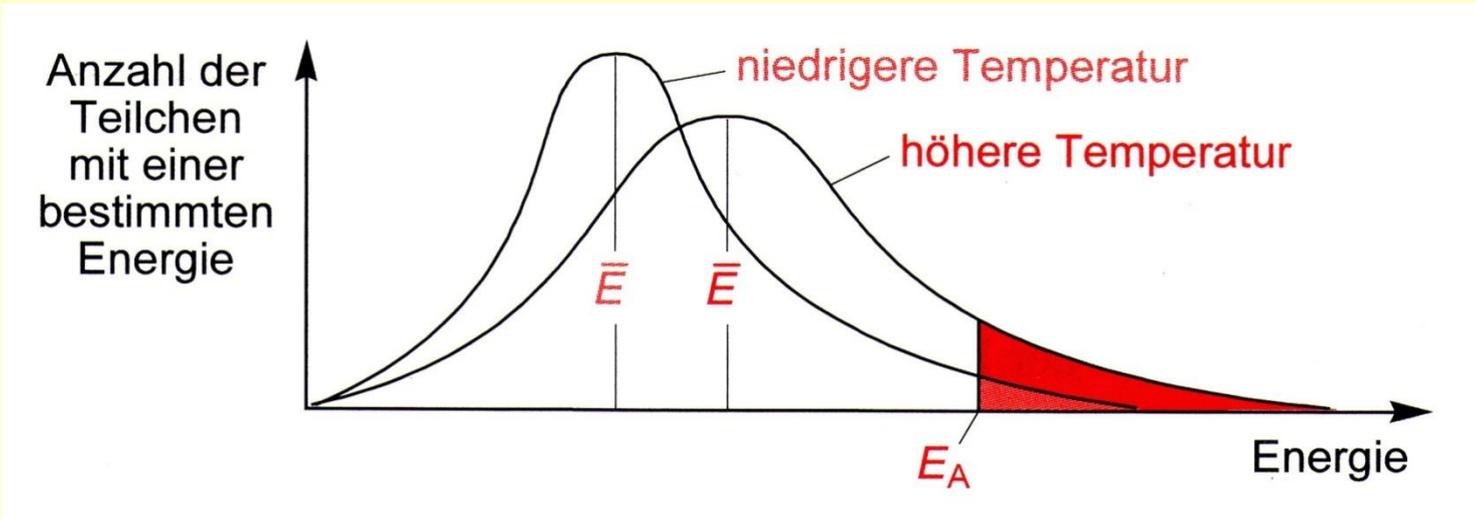
⇒ je größer T , desto kleiner wird E_a/RT und somit wird k größer

⇒ je größer die Aktivierungsenergie E_a desto kleiner ist k

Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur



Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur



Energieverteilungskurven für zwei verschiedene Temperaturen

Erhöhung der Temperatur:

→ mehr Teilchen besitzen genug Energie (E_A) um die Energiebarriere zu überwinden

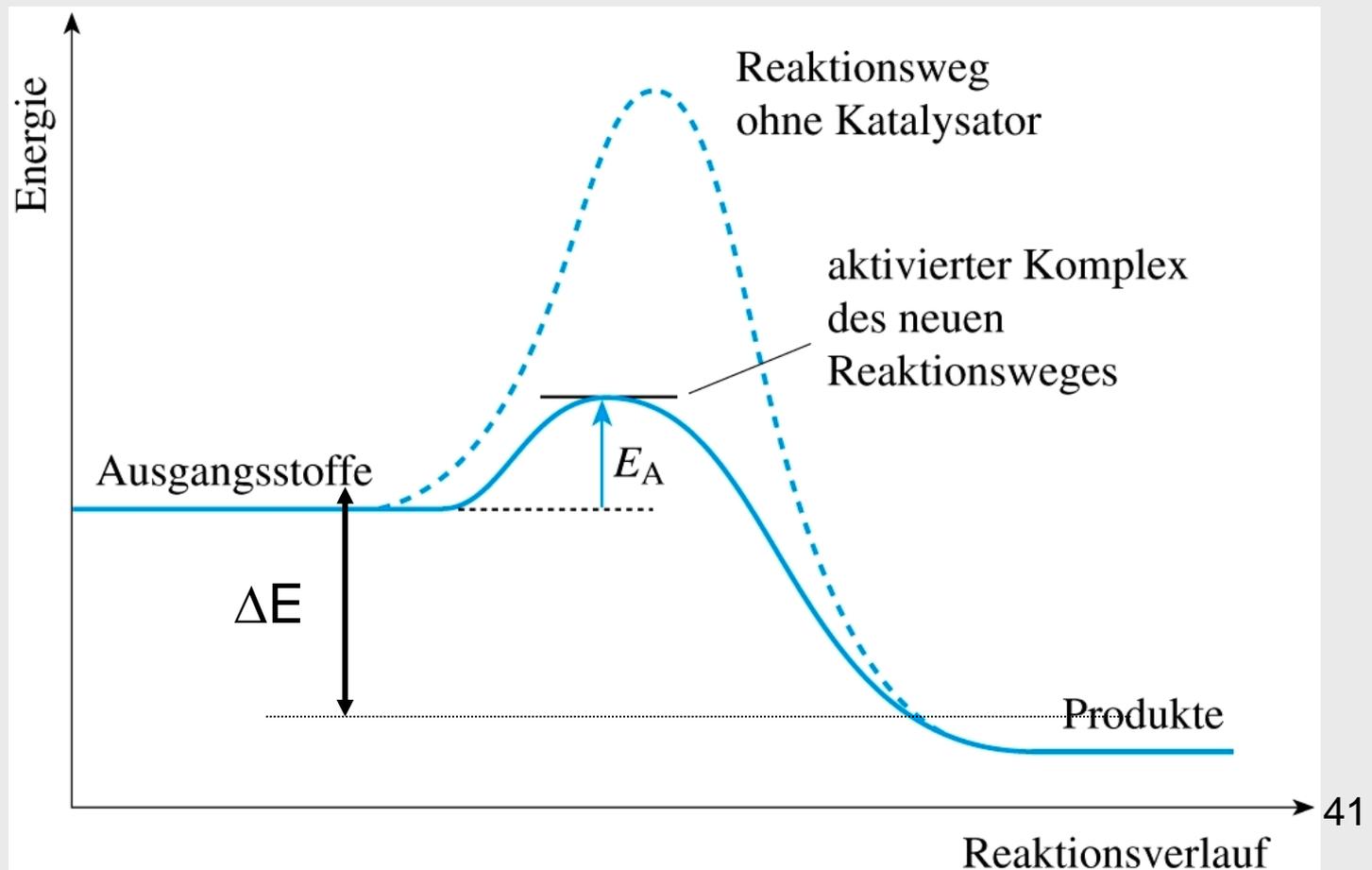
Katalyse

Katalysatoren sind Stoffe, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen, aber selbst bei der Reaktion nicht verbraucht werden.

- **Positiver** Katalysator: erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit
- **Negativer** Katalysator: vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit
= **Inhibitor**
- Katalysatoren verändern den Reaktionsmechanismus
- Sie beeinflussen die Lage des Gleichgewichtes jedoch nicht
- Man unterscheidet **homogene** und **heterogene** Katalyse

Katalyse

- neuer Reaktionsweg mit kleinerer Aktivierungsenergie (E_A)
- die Reaktionsenergie ΔE und die energetische Lage der Edukte und Produkte ändert sich nicht



Homogene und heterogene Katalyse

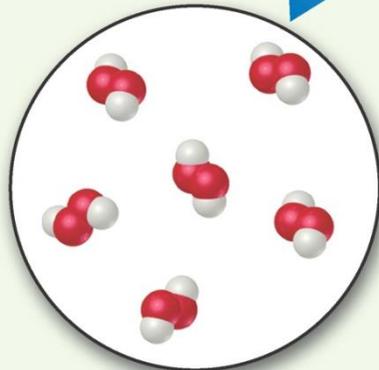
Homogenen Katalyse:

- der Katalysator in der gleichen Phase wie die Reaktanden
- meist in flüssiger oder gasförmiger Phase
- Nachteil: schwierige Abtrennung des Katalysators von Produkten
- z.B. **Enzyme**

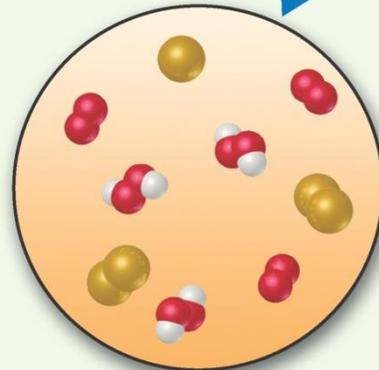
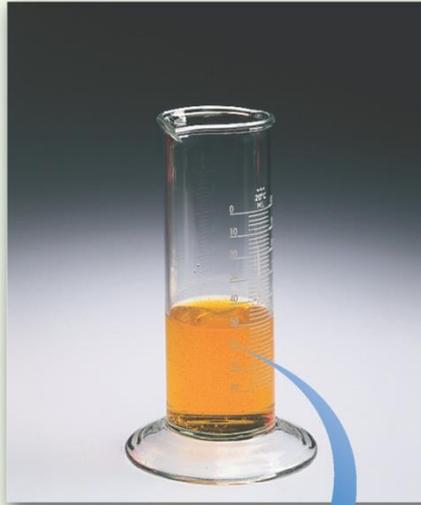
Heterogenen Katalyse:

- Reaktanden und Katalysator in verschiedenen Phasen
- meistens ist der Katalysator ein Feststoff
- Reaktanden sind während der Umsetzung chemisch an den Katalysator gebunden
- industriell sehr wichtig; z.B. Abgaskatalysator, Ö raffinerie

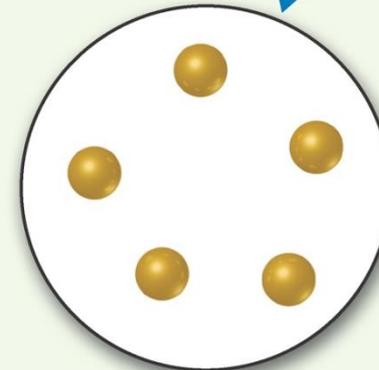
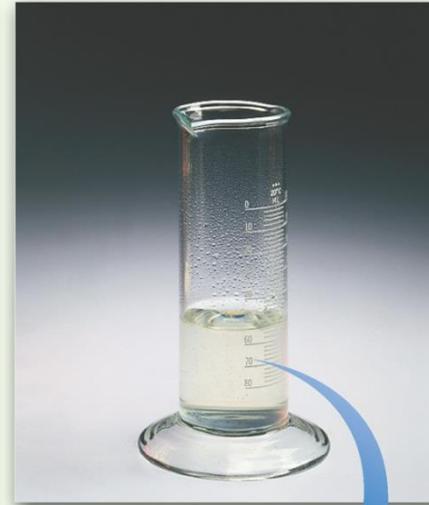
Homogene Katalyse: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$



Ohne Vorliegen eines Katalysators zersetzt sich $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ sehr langsam.

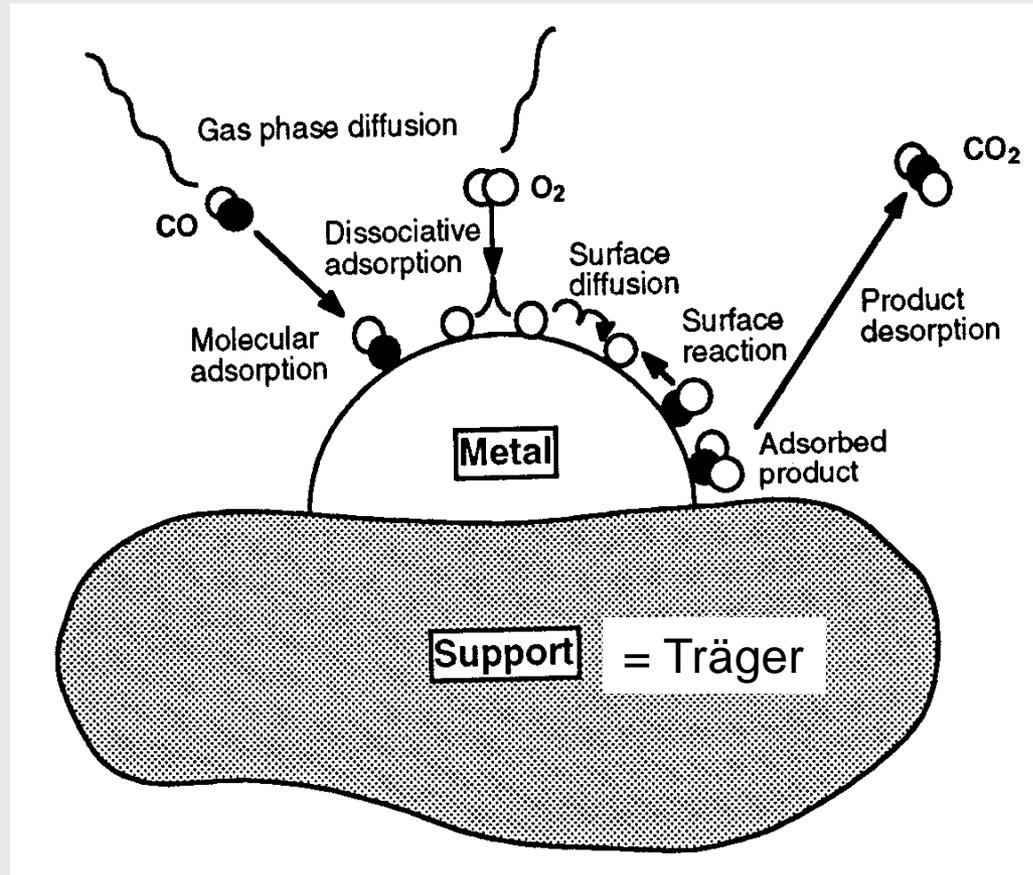
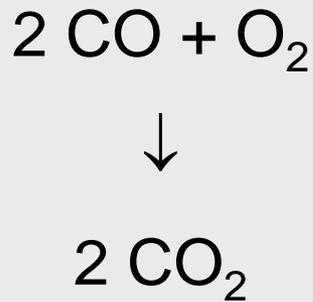


Kurz nach Zugabe einer kleinen Menge NaBr zu $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$ wird die Lösung braun, weil Br_2 erzeugt wird (Gleichung 14.30). Die Bildung von Br_2 führt zu schneller Entwicklung von O_2 gemäß Gleichung 14.31.



Nachdem sich das gesamte H_2O_2 zersetzt hat, bleibt eine farblose Lösung aus $\text{NaBr}(aq)$ übrig. Damit hat NaBr die Reaktion katalysiert, da es während der Reaktion nicht verbraucht wurde.

Heterogene Katalyse



Beispiele:

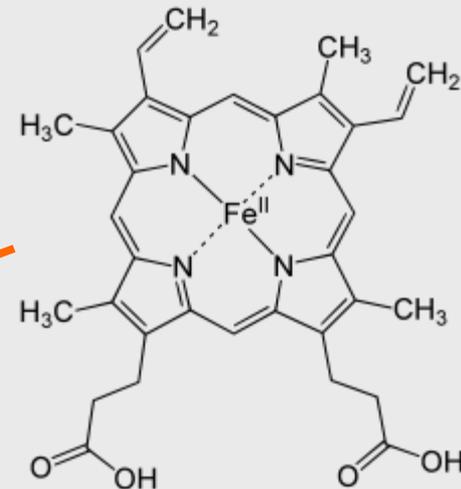
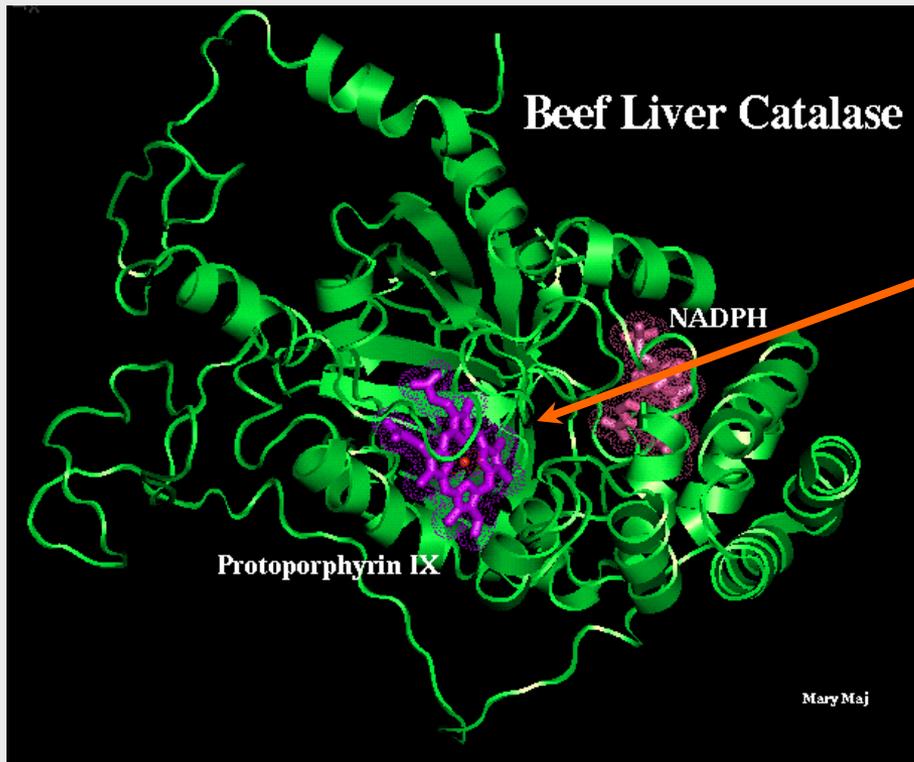
- Ammoniaksynthese (Eisen als Katalysator)
- Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure (Platin)
- Autoabgaskatalysator

Katalyse in vivo: Enzyme

Beispiel: *Katalase*, katalysiert ebenfalls:



H_2O_2 entsteht *in vivo* als unerwünschtes Nebenprodukt, z.B. bei der Fettsäureoxidation. H_2O_2 kann das Genom schädigen und muss daher schnell abgebaut werden.



Struktur einer Untereinheit der eisenhaltigen Katalase vieler Säugetiere. Molekülmasse: ~60 kDa. Katalytische Einheit: Häm-Gruppe

Wichtige Begriffe:

Massenwirkungsgesetz, Gleichgewichtskonstante,
dynamisches Gleichgewicht, Prinzip von Le Chatelier
exotherme / endotherme Reaktionen,
Enthalpie, innere Energie, Entropie, Gibbs-Energie
Reaktionsgeschwindigkeit, Arrheniusgleichung,
Katalysator (homogen, heterogen)